

⑤①

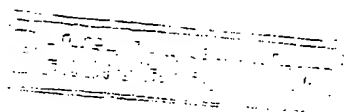
Int. Cl. 2:

**B 01 J 23/84**

C 10 G 23/02

①⑨ **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

**DEUTSCHES PATENTAMT**



⑦  
**DT 26 38 498 A 1**

①①

# **Offenlegungsschrift 26 38 498**

②①

Aktenzeichen:

P 26 38 498.5

②②

Anmeldetag:

26. 8. 76

④③

Offenlegungstag:

3. 3. 77

③①

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

28. 8. 75 USA 608604

⑤④

Bezeichnung:

Katalysator für die hydrierende Entfernung von Metallen und Schwefel, dessen Herstellung und dessen Verwendung

⑦①

Anmelder:

Mobil Oil Corp., New York, N.Y. (V.St.A.)

⑦④

Vertreter:

Thomsen, D., Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

⑦②

Erfinder:

Oleck, Stephen Michael, Moorestown; Sherry, Howard Samuel; Fischer, Ronald Howard; Milstein, Donald; Cherry Hill; N.J. (V.St.A.)

**DT 26 38 498 A 1**

Dr.D.Thomsen  
&  
W.Weinkauff

PATENTANWALTSBÜRO

Tel fon (089) 53 02 11

53 02 12

2638498

T legramm-Adresse

Cable address

expertia

P A T E N T A N W Ä L T E

München:

Dr. rer. nat. D. Thomsen

Frankfurt/M.:

Dipl.-Ing. W. Weinkauff  
(Fuchshohl 71)

Dresdner Bank AG, München, Konto 5 574 237

8 0 0 0 M ü n c h e n 2

Kaiser-Ludwig-Platz 6 26. August 1976

Mobil Oil Corporation

New York, N.Y., U S A

Katalysator für die hydrierende Entfernung von  
Metallen und Schwefel, dessen Herstellung und  
dessen Verwendung

Die Erfindung betrifft einen Katalysator für die hydrierende Entfernung von Metallen und Schwefel, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zum Entfernen von Metallen und Schwefel.

Rückstands-Erdölfraktionen aus der Destillation von Rohöl unter atmosphärischem Druck oder unter Vakuum zeichnen sich durch einen verhältnismäßig hohen Gehalt an Metallen und Schwefel aus, und zwar deshalb, weil praktisch alle in dem Ausgangs-Rohprodukt vorhandenen Metalle in der Rückstandsfraktion und auch ein Disproportionierungsanteil des Schwefels im

709809/1179

Ausgangs-Rohöl in dieser Fraktion verbleiben. Die hauptsächlich verunreinigenden Metalle sind Nickel und Vanadium, während Eisen und kleine Mengen Kupfer auch gelegentlich vorhanden sind. Außerdem werden Spuren Mengen an Zink und Natrium in manchen Zufuhrmaterialien festgestellt. Der hohe Metallgehalt der Rückstandsfraktionen schließt im allgemeinen ihre wirksame Verwendung als Zufuhrmaterial für nachfolgende katalytische Verarbeitung, wie z.B. katalytisches Kracken und Hydrokracken, aus, weil sich die Metallverunreinigungen auf den speziellen Katalysatoren für diese Verfahren abscheiden und den Katalysator vorzeitig altern lassen und/oder übermäßige Mengen an Koks, Trockengas und Wasserstoff bilden.

Die derzeitige Praxis geht dahin, bestimmte Rückstandsfraktionen durch einen pyrolytischen Vorgang, der als Verkoken bekannt ist, qualitativ aufzuwerten. Bei diesem Vorgang wird der Rückstand zersetzend destilliert, um Destillate mit geringem Metallgehalt herzustellen und eine feste Koksfraktion zu hinterlassen, die den größten Teil der Metalle enthält. Das Verkoken erfolgt typischerweise in einem Reaktor oder einer Trommel bei einer Arbeitstemperatur von etwa 427 bis 593 °C (800 bis 1100 °F) und einem Druck von 1 bis 10 at. Der wirtschaftliche Wert des Koks-Nebenprodukts bestimmt sich nach seiner Qualität, insbesondere seinem Schwefel- und Metallgehalt. Übermäßig hohe Werte dieser Verunreinigungen machen den Koks nur als minderwertigen Brennstoff brauchbar. Dagegen kön-

nen Kokssorten mit geringem Metallgehalt, z.B. bis etwa 100 Tpm (Gewichtsteile pro Million) an Nickel und Vanadium und mit weniger als etwa 2 Gewichtsprozent Schwefel auf hochwertigen metallurgischen, elektrischen und mechanischen Anwendungsgebieten eingesetzt werden.

Bestimmte Rückstandsfraktionen werden derzeit dem Visbreaking unterworfen, einer Wärmebehandlung unter milderer Bedingungen als beim Verkoken, um ihre Viskosität zu senken und sie als Brennstoffe geeigneter zu machen. Wieder begrenzt übermäßiger Schwefelgehalt gelegentlich den Wert des Produkts.

Rückstandsfraktionen werden manchmal direkt als Brennstoffe verwendet. Für diese Verwendung ist in vielen Fällen ein hoher Schwefelgehalt aus ökologischen Gründen nicht akzeptabel.

Gegenwärtig erfolgt das katalytische Kracken im allgemeinen unter Verwendung von Kohlenwasserstoff-Zufuhrmaterial, das leichter ist als die Rückstandsfraktionen, die im allgemeinen ein spezifisches Gewicht (gemäß API, American Petroleum Institute) von weniger als 20 haben. Typische Zufuhrmaterialien für das Kracken sind Verkokungs- und/oder Rohanlagen-Gasöle, am Turm unter Vakuum über Kopf abgezogene Produkte usw., wobei das Zufuhrmaterial ein spezifisches Gewicht (API) von etwa 15 bis etwa 45 aufweist. Da diese Crack-Zufuhrmaterialien Destillate sind, enthalten sie keine wesentlichen Anteile an großen Mole-

külen, in denen die Metalle konzentriert sind. Ein solches Kracken erfolgt gewöhnlich in einem Reaktor, der bei einer Temperatur von etwa 427 bis 816 °C (etwa 800 bis 1500 °F), einem Druck von etwa 1 bis 5 at und einer gewichtsmäßigen stündlichen Raumströmungsgeschwindigkeit mit einem Wert von etwa 1 bis 1000 betrieben wird.

Die Menge der in einem gegebenen Kohlenwasserstoffstrom vorhandenen Metalle wird oft als "Metallfaktor" eines Zufuhrmaterials ausgedrückt. Dieser Faktor ist gleich der Summe der Konzentrationen der Metalle Eisen und Vanadium in TpM plus dem zehnfachen Wert der Konzentration an Nickel und Kupfer in TpM und wird durch die folgende Gleichung zum Ausdruck gebracht:

$$F_m = Fe + V + 10 (Ni + Cu)$$

Üblicherweise wird ein Zufuhrmaterial mit einem Metallfaktor von 2,5 oder kleiner für das katalytische Kracken als besonders geeignet angesehen. Dennoch können Ströme mit einem Metallfaktor von 2,5 bis 25 oder sogar 2,5 bis 50 zum Zumischen oder als alleiniges Zufuhrmaterial für eine katalytische Krackanlage eingesetzt werden, da Zufuhrmaterialien mit Metallfaktoren über 2,5 unter bestimmten Umständen vorteilhaft eingesetzt werden können, z.B. bei den neueren Fluidkracktechniken.

Auf jeden Fall machen die Rückstandsfraktionen typischer Rohöle eine Behandlung zur Senkung des Metallfaktors erforderlich. Beispielsweise hat ein typisches Kuwait-Rohöl, das

als einen Durchschnitts-Metallgehalt aufweisend angesehen wird, einen Metallfaktor von etwa 75 bis etwa 100. Da fast alle Metalle mit der Rückstandsfraktion einer Rohöl-Beschickung kombiniert sind, ist es klar, daß wenigstens etwa 80 % der Metalle und bevorzugt wenigstens 90 % entfernt werden müssen, um Fraktionen (mit einem Metallfaktor von etwa 2,5 bis 50) zu gewinnen, die zum Cracken der Zufuhrmaterialien geeignet sind.

Metall- und Schwefelverunreinigungen würden ähnliche Probleme hinsichtlich des Hydrocrackens bieten, das typischerweise mit Zufuhrmaterialien durchgeführt wird, die sogar noch leichter sind als die einer Crackanlage zugeführten Materialien. Typische Bedingungen für den Hydrocrackreaktor sind Temperaturen im Bereich von 204 bis 538 °C (400 bis 1000 °F) und Drücke von 7 bis 246 kg/cm<sup>2</sup> Manometer (100 bis 3500 psig).

Es ist offenkundig, daß ein beträchtlicher Bedarf an einer wirksamen Methode zur Senkung des Metall- und/oder Schwefelgehalts von Erdölen und insbesondere von Rückstandsfraktionen dieser Öle besteht. Während das technische Können, dies für Destillatfraktionen zu erreichen, beträchtliche Fortschritte gemacht hat, schlagen Versuche, dies auf die Technologie der Rückstandsfraktionen zu übertragen, fehl, und zwar aufgrund der sehr raschen Desaktivierung des Katalysators, vermutlich durch Metallverunreinigungen.

Die US-PS 3 770 617 beschreibt ein hydrierendes Ent-

schwefelungsverfahren, das einen Katalysator mit einem Oxid oder Sulfid eines Metalls der Gruppe VIb und/oder der Gruppe VIII auf einem Aluminiumoxidträger anwendet, der sich durch einen besonderen Bereich der Porenabmessungen auszeichnet.

Nun wurde gefunden, daß sowohl Metalle als auch Schwefel als Verunreinigungen enthaltende Kohlenwasserstofföle sehr wirksam von Metallen und Schwefel befreit werden können, indem man sie in Gegenwart von Wasserstoff unter Wasserstoffbehandlungsbedingungen mit einem Katalysator in Berührung bringt, der eine hydrierende Komponente auf einem in wesentlichen nicht-sauren Aluminiumoxidträger mit  $\delta$ - oder  $\theta$ -Aluminiumoxid aufweist und der sich ferner durch eine besondere Verteilung der Porenabmessungen auszeichnet.

Erfindungsgemäß weist ein Katalysator zum hydrierenden Entfernen von Metallen und Schwefel die Oxide oder Sulfide eines Metalls der Gruppe VIb und eines Metalls der Eisengruppe auf einem Träger auf, der  $\gamma$ -+ $\delta$ - und/oder  $\theta$ -Aluminiumoxid enthält, wobei der Katalysator wenigstens 45 % des Porenvolumens als Poren von 30 bis 150 Å Durchmesser, nicht mehr als 20 % seines Porenvolumens als Poren von 150 bis 300 Å und wenigstens 15 % seines Porenvolumens als Poren von wenigstens 300 Å Durchmesser aufweist. Bei einer bevorzugten Ausführungsform hat der Katalysator wenigstens 8 % seines Porenvolumens als Poren von 80 bis 150 Å Durchmesser und eine Oberfläche von wenigstens 120 m<sup>2</sup>/g. Das Metall der Gruppe VIb ist mit Vorteil Molybdän und das Me-

tall der Eisengruppe mit Vorteil Kobalt, und der Träger sollte weniger als 0,5 Gewichtsprozent Siliciumdioxid enthalten. Bei einer besonders günstigen Ausführungsform hat der Katalysator wenigstens 10 % seines Porenvolumens als Poren bis zu 30 Å Durchmesser und wenigstens 5 % seines Porenvolumens als Poren von 200 bis 300 Å Durchmesser und enthält 2 bis 5 Gewichtsprozent  $\text{CoO}$  und 7 bis 13 Gewichtsprozent  $\text{MoO}_3$ .

Zur Erfindung gehört ferner ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zum hydrierenden Entfernen von Metallen und Schwefel, wobei  $\gamma$ -Aluminiumoxid oder ein Aluminiumoxid-Hydrat in ein  $\delta$ - und/oder  $\theta$ -Aluminiumoxid enthaltendes Aluminiumoxid durch Calcinieren umgewandelt wird, dieses umgewandelte Aluminiumoxid mit 40 bis 125 % seines Gewichts mit Boehmit technischer Qualität gemischt und das erhaltene Gemisch calciniert wird, um den Boehmit in  $\gamma$ -Aluminiumoxid zu überführen, wobei ein Metall der Gruppe VIb und ein Metall der Eisengruppe mit jedem der Aluminiumoxide oder des Boehmits in solcher Menge zusammengebracht wird, daß im fertigen Katalysator 4 bis 25 Gewichtsprozent Oxid oder Sulfid des Metalls der Gruppe VIb und 0,5 bis 7 Gewichtsprozent Oxid oder Sulfid des Metalls der Eisengruppe vorliegen. Das Calcinieren von  $\gamma$ -Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid-Monohydrat erfolgt in geeigneter Weise über eine Zeit von 0,25 bis 10 h bei einer Temperatur von 871 bis 1093 °C (1600 - 2000 °F) während das Calcinieren des Gemischs in geeigneter Weise bei einer Temperatur von 482 bis etwa 760 °C (900 bis 1400 °F) über 1 bis 20 h erfolgt.

709809/1179



Die Metalle können, wie bereits erwähnt, in jeder Stufe der Katalysatorherstellung eingeführt werden, entweder gleichzeitig oder getrennt. Bevorzugt wird das Metall der Gruppe VIb jedoch in den Katalysator durch Imprägnieren von  $\delta$ - und/oder  $\theta$ -Aluminiumoxid mit einer Lösung einer Verbindung des Metalls eingeführt, und das Metall der Eisengruppe wird durch Imprägnieren des calcinierten Gemischs mit einer Lösung einer Verbindung des Metalls der Eisengruppe eingeführt. Bei einer besonders wirksamen Technik, wo das Metall der Gruppe VIb Molybdän und das Metall der Eisengruppe Kobalt ist, wird sowohl das  $\delta$ - und/oder  $\theta$ -Aluminiumoxid als auch dessen Gemisch mit dem Boehmit vor dem Calcinieren des Gemischs mit Molybdän imprägniert.

Die Erfindung erstreckt sich auch auf Verfahren zum Entfernen von Metallen und Schwefel in Rückstandsöl, wobei ein solches Öl mit Wasserstoff unter einem Wasserstoffdruck von 35 bis 211 kg/cm<sup>2</sup> Manometer (500 bis 3000 psig) einer Wasserstoff-Strömungsgeschwindigkeit von 1000 bis 15000 scf/bbl der Zufuhr, einer Temperatur von 315 bis 455 °C (600 bis 850 °F) und einer stündlichen Raumgeschwindigkeit der Flüssigkeit von 0,1 bis 5,0 in Gegenwart eines Katalysators, wie oben beschrieben, in Berührung gebracht wird. Nach dem Entfernen der Metalle und des Schwefels kann das Öl dem Cracken bei einer Temperatur von 426 bis 816 °C (800 bis 1500 °F) einem Druck von 1 bis 5 at und einer gewichtsmäßigen stündlichen Raumgeschwindigkeit von 1 bis 1000 dem Hydrocracken bei einer Temperatur von 204 bis 538 °C (400 bis 1000 °F) und einem Druck von 7 bis 246 kg/cm<sup>2</sup> Manome-

709809/1179

ter (100 bis 3500 psig) oder der Verkokung bei einer Temperatur von 426 bis 593 °C (800 bis 1100 °F) und einem Druck von 1 bis 10 at unterworfen werden. Besonders bevorzugte Bedingungen für das Entfernen von Metallen und Schwefel selbst sind ein Wasserstoffdruck von 105 bis 176 kg/cm<sup>2</sup> Manometer (1500 bis 2500 psig), eine Temperatur von 371 bis 455 °C (700 bis 850 °F) und eine stündliche Raumgeschwindigkeit der Flüssigkeit von 0,10 bis 1,5.

Nachfolgend wird beispielsweise auf die Figuren Bezug genommen, von denen zeigt

Fig. 1 einen Satz Alterungskurven,

Fig. 2 einen Satz von Kurven, die die Änderungen der Selektivität über den Ablauf von Tagen im Strom wiedergeben, und

Fig. 3 ein Aluminiumoxid-Phasenumwandlungsdiagramm, das die Temperaturen angibt, bei denen geeignete Formen von Aluminiumoxid in die  $\delta$ - und/oder  $\theta$ -Phase oder in die  $\gamma$ -Phase überführt werden, wie von Newsome et al. in "Alumina Properties", Alcoa Research Laboratories, 1960, beschrieben.

Die Kohlenwasserstoffzufuhr für das erfindungsgemäße Verfahren kann ein ganzes Rohöl sein. Da jedoch die Metall- und Schwefelkomponenten eines Rohöls die Tendenz haben, in den hö-

her siedenden Fraktionen konzentriert zu werden, findet dieses Verfahren gewöhnlich Anwendung auf eine Bodenfraktion eines Erdöls, d.h. eine solche, die durch Destillation eines Roherdöls bei Atmosphärendruck zum Entfernen tiefer siedender Materialien, wie z.B. Naphtha und Öl für Feuerungsanlagen, oder durch Vakuumdestillation eines Atmosphärenrückstands zum Entfernen von Gasöl oder Dieselkraftstoff erhalten wurde. Typische Rückstände, auf die die Erfindung anwendbar ist, bestehen normalerweise im wesentlichen aus Rückstands-Kohlenwasserstoffen mit einem Siedepunkt über  $343^{\circ}\text{C}$  ( $650^{\circ}\text{F}$ ) und einem Gehalt einer erheblichen Menge an Asphaltstoffen. Daher kann das Zufuhrmaterial ein solches mit einem Anfangs- oder 5 %-Siedepunkt von etwas unter  $343^{\circ}\text{C}$  ( $650^{\circ}\text{F}$ ) sein, vorausgesetzt, daß ein erheblicher Anteil, z.B. etwa 70 oder 80 Volumenprozent, seiner Kohlenwasserstoffkomponenten über  $343^{\circ}\text{C}$  sieden. Ein Kohlenwasserstoff-Zufuhrmaterial mit einem 50 %-Siedepunkt von etwa  $482^{\circ}\text{C}$  ( $900^{\circ}\text{F}$ ) und mit einem Gehalt an asphaltischen Materialien, 4 Gewichtsprozent Schwefel und 51 Tpm Nickel und Vanadium veranschaulicht ein solches Zufuhrmaterial. Typische Verfahrensbedingungen können so definiert werden, daß ein Metall und/oder Schwefel als Verunreinigung enthaltendes Zufuhrmaterial mit dem erfindungsgemäßen Katalysator unter einem Wasserstoffdruck von etwa 35 bis  $211\text{ kg/cm}^2$  Manometer (500 bis 3000 psig), bei einer Temperatur von  $315$  bis  $454^{\circ}\text{C}$  ( $600$  bis  $850^{\circ}\text{F}$ ) und einer stündlichen Raumströmungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit von 0,1 bis 5 (d.h. 0,1 bis 5 Volumina Zufuhrmaterial pro Volumen Katalysator pro Stunde) in Berührung gebracht wird.

709809/1179

Das Wasserstoffgas, das während der hydrierenden Entfernung von Metallen und Schwefel eingesetzt wird, wird mit einem Durchsatz zwischen etwa 1000 und 15000 scf/bbl Zufuhr, bevorzugt zwischen etwa 3000 und 8000 scf/bbl, in Umlauf gebracht. Die Reinheit des Wasserstoffs kann zwischen 60 und 100 % variieren. Wird der Wasserstoff rückgeführt, was üblich ist, ist es wünschenswert, einen Teil des rückgeführten Gases abzapfen und Wasserstoff ergänzend zuzusetzen, um die Reinheit des Wasserstoffs innerhalb des angegebenen Bereichs zu halten. Das rückgeführte Gas wird gewöhnlich mit einem chemischen Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff gewaschen oder anderweitig in bekannter Weise behandelt, um den Gehalt an Schwefelwasserstoff vor der Rückführung zu senken.

Für die erfindungsgemäßen Zwecke wird bevorzugt mit Katalysatorteilchen, wie z.B. einem Extrudat von 0,794 mm (1/32") oder etwas Gleichwertigem, in einem oder mehreren Festbetten angeordnet, gearbeitet. Weiter kann der hier beschriebene Katalysator in wirksamer Weise als alleiniger Katalysator beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden. Der Katalysator kann, wenn gewünscht, nach irgendeiner auf dem Fachgebiet bekannten Technik vorsulfidiert werden.

Die erfindungsgemäß brauchbaren Katalysatoren enthalten eine hydrierende Komponente auf einem Aluminiumoxidträger. Die hydrierende Komponente enthält bevorzugt das Oxid oder Sulfid eines Eisengruppenmetalls, d.h. Eisen, Kobalt und Nickel, und

das Oxid oder Sulfid eines Metalls der Gruppe VIb, d.h. Chrom, Molybdän und Wolfram. Der Aluminiumoxidträger ist vorzugsweise nicht sauer und sollte insbesondere weniger als 0,5 Gewichtsprozent Siliciumdioxid enthalten. Das Zusammenbringen der hydrierenden Komponente mit dem Aluminiumoxid kann nach irgendeiner Imprägnier- oder Mischtechnik erfolgen, wie sie auf dem Fachgebiet bekannt ist.

Katalysatoren mit der Porengrößenverteilung gemäß der Erfindung werden hergestellt, indem  $\gamma$ -Aluminiumoxid bei einer Temperatur von 871 bis 1093 °C (1600 °F bis 2000 °F) 0,25 bis 10 h lang calciniert wird, um die Bildung einer gewissen Menge Hochtemperatur-  $\delta$ - oder  $\theta$ -Aluminiumoxid zu induzieren. Das Produkt wird, wenn nötig, vermahlen, so daß es durch ein Standard-100-Maschensieb (nach Tyler) hindurchgeht. Dieses Pulver wird dann mit 40 bis 125 % seines Eigengewichts auf wasserfreier Basis mit  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Monohydrat-Pulver gemischt, das manchmal als Boehmit technischer Qualität bekannt ist und im Handel unter der Bezeichnung Catapal SB vertrieben wird. Das Gemisch wird pelletisiert oder extrudiert und 1 bis 20 h bei einer Temperatur von 482 bis 760 °C (900 bis 1400 °F) erneut calciniert, um das  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Monohydrat in die  $\gamma$ -Form zu überführen. Das Imprägnieren mit Salzen der zuvor beschriebenen Metalle kann in verschiedenen Stufen bei der Herstellung erfolgen. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch durch Calcinieren von Boehmit technischer Qualität bei 871 bis 1093 °C (1600 bis 2000 °F) für 0,25 bis 10 h, um die Bildung eines  $\delta$ -

709809/1179

und/oder  $\theta$ -Aluminiumoxid enthaltenden Aluminiumoxids zu induzieren, Mischen des calcinierten Produkts mit 40 bis 125 % des Eigengewichts auf wasserfreier Basis eines  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Monohydrats, Pelletisieren oder Extrudieren des Gemischs und Calcinieren der Pellets oder des Extrudats für 1 bis 20 h bei 482 bis 760 °C (900 bis 1400 °F) hergestellt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren wird in den nachfolgenden Beispielen beschrieben, die natürlich nur der Veranschaulichung dienen und keineswegs den Umfang der Erfindung beschränken. Teile beziehen sich auf das Gewicht auf wasserfreier Basis, sofern nicht im einzelnen anders angegeben.

#### Beispiel I

900 g eines hochporösen  $\gamma$ -Aluminiumoxids geringer Dichte werden in eine flache Schale, rasch auf 1066 °C (1950 °F) gebracht und 2 h auf dieser Temperatur gehalten, um die Bildung von  $\delta$ - und/oder  $\theta$ -Aluminiumoxid zu induzieren. Die folgende Tabelle A zeigt die Änderungen der physikalischen Eigenschaften, die bei dem Calcinierungsvorgang auftraten.

Das calcinierte Produkt wurde gemahlen und gesiebt, um durch ein Standard-100-Maschensieb (nach Tyler) hindurchzugehen.

Tabelle A

<u>Porenvolumen in Poren v. Durchmesser</u>	<u><math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math> <math>\text{cm}^3/\text{g}</math></u>	<u>%</u>	<u>calciniertes <math>\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3</math> <math>\text{cm}^3/\text{g}</math></u>	<u>%</u>
0-30 Å	(0,126)	13,0	0,128	17,7
30-50 "	0,035	3,6	0,011	1,5
50-80 "	0,165	17,2	0,005	0,7
80-100"	0,138	14,3	0,005	0,7
100-150"	0,287	29,9	0,024	3,3
150-200"	0,105	10,9	0,108	14,9
200-300"	0,034	3,5	0,187	25,9
> 300 "	<u>0,073</u>	<u>7,6</u>	<u>0,255</u>	<u>35,3</u>
	(0,966)	100,0	0,723	100,0

250 g des Pulvers wurden in einen Labormischer gebracht, und 138 ml Lösung mit 37,1 g Ammoniummolybdat (para)  $(\text{NH}_4)_6\text{-Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  wurden zugesetzt und eine Viertelstunde gemischt. Dem Material in dem Mischer wurden dann 501 g (wasserfrei) Boehmit (Continental Oil Company, Catapal SB), ein  $\alpha$ -Aluminium-oxid-Monohydrat, zugesetzt. 477 ml einer Lösung mit 74,2 g Ammoniummolybdat wurden dann dem Mischerinhalt zugesetzt und eine weitere Viertelstunde gemischt. Dann wurde das Material in die Form von Pellets mit einem Durchmesser von 0,794 mm (1/32") in einer (auger) Strangpresse extrudiert. Das Extrudat wurde bei 121 °C (250 °F) getrocknet, und dann wurde die Temperatur auf

538 °C (1000 °F) bei 2,78 °C/min erhöht und 3 h auf dieser Höhe gehalten. An diesem Punkt hatte das Material eine Packungsdichte von 0,62 g/cm<sup>3</sup> und ein Aufnahmevermögen für Wasser (gegenüber anfänglicher Feuchtigkeit) von 0,54 cm<sup>3</sup>/g. Zu 450 g des Materials wurden 242 ml Lösung mit 63,4 g Kobaltnitrat-Hexahydrat gegeben, was die Pellets zur Anfangsfeuchtigkeit imprägnierte. Dieses Material wurde dann bei 121 °C (250 °F) getrocknet. Die getrockneten Pellets wurden mit 2,78 °C/min (5 °F/min) auf 538 °C (1000 °F) erhitzt und bei dieser Temperatur 10 h calciniert. Die Eigenschaften des Katalysators und die Porengrößenverteilung waren wie folgt:

Oberfläche	196 m <sup>2</sup> /g
tatsächliche Dichte	3,32 g/cm <sup>3</sup>
Teilchendichte	1,22 g/cm <sup>3</sup>
Porenvolumen	0,519 cm <sup>3</sup> /g
Porendurchmesser (Durchschnitt)	106 Å
Packungsdichte	0,69 g/cm <sup>3</sup>

Die durch ein Quecksilber-Porosimeter bestimmte Porengrößenverteilung war wie folgt:

<u>Porenvolumen in Poren v. Durchmesser</u>	<u>cm<sup>3</sup>/g</u>	<u>%</u>
0-30 Å	0,068	13,1
30-50 "	0,080	15,4
50-80 "	0,179	34,5
80-100"	0,028	5,4



100-150 Å	0,015	2,9
150-200 "	0,023	4,4
200-300 "	0,036	6,9
> 300 "	0,090	17,4
	<u>0,575</u>	<u>100,0</u>

### Beispiel II

Bei hoher Temperatur calciniertes  $\gamma$ -Aluminiumoxid-Pulver wurde wie in Beispiel I hergestellt. Zu 502 g dieses Materials wurden 326 ml einer Lösung mit 74,2 g Ammoniummolybdat gegeben. Dieses Material wurde 0,25 h in einem Lancaster-Mischer gemischt. 336 g (etwa 250 g auf wasserfreier Basis)  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Monohydratpulver (Catapal SB der Continental Oil Company) wurden in den Mischer gegeben, darauf 213 ml einer Lösung mit 37,1 g Ammoniummolybdat. Nach dem Mischen für 0,25 h wurde das Gemisch wie in Beispiel I stranggepreßt und getrocknet und 3 h bei 538 °C (1000 °F) calciniert. Dieses Zwischenerzeugnis hatte eine Packungsdichte von 0,68 g/cm<sup>3</sup> und ein Wasseraufnahmevermögen von 0,49 cm<sup>3</sup>/g. Zu 450 g dieses Zwischenprodukts wurden 223 ml einer 63,4 g Kobaltnitrat-Lösung,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , gegeben. Das imprägnierte Zwischenprodukt wurde bei 121 °C (250 °F) getrocknet und 10 h bei 538 °C (1000 °F) calciniert. Der so gebildete Katalysator hatte die folgenden Eigenschaften:

709809/1179

Packungsdichte	0,75 g/cm <sup>3</sup>
tatsächliche Dichte	3,41 g/cm <sup>3</sup>
Teilchendichte	1,28 g/cm <sup>3</sup>
Porenvolumen	0,490 cm <sup>3</sup> /g
Porendurchmesser	136 Å
Oberfläche	144 m <sup>2</sup> /g

Die Porengrößenverteilung war nach dem Quecksilber- porosimeter wie folgt:

<u>Porenvolumen in Poren vom Durchmesser</u>		<u>cm<sup>3</sup>/g</u>	<u>%</u>
0-30	Å	0,059	12,0
30-50	"	0,027	5,5
50-80	"	0,074	15,1
80-100	"	0,068	13,9
100-150	"	0,068	13,9
150-200	"	0,043	8,8
200-300	"	0,059	12,0
> 300	"	0,092	18,8
		0,530	100,0

### Beispiel III

1800 g  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Monohydratpulver (Catapal SB) wurde 15 min bei 927 °C (1700 °F) calciniert. 300 g des calcinierten Produkts wurden in einem Mischer mit 812 g (600 g auf

Packungsdichte	0,71 g/cm <sup>3</sup>
tatsächliche Dichte	3,39 g/cm <sup>3</sup>
Teilchendichte	1,21 g/cm <sup>3</sup>
Porenvolumen	0,531 cm <sup>3</sup> /g
Oberfläche	186 m <sup>2</sup> /g
Porendurchmesser	114 Å

Die Verteilung der Porendurchmesser war wie folgt:

Porenvolumen in Poren vom Durchmesser	cm <sup>3</sup> /g	%
0-30 Å	0,072	13,6
30-50 "	0,020	3,8
50-80 "	0,207	39,0
80-100 "	0,047	8,9
100-150 "	0,091	17,0
150-200 "	0,005	0,9
200-300 "	0,000	0,0
> 300 "	0,089	16,8
	0,531	100,0

#### Beispiel IV

Das erfindungsgemäße Verfahren wird durch Alterungsversuche unter Verwendung eines Atmosphären-Rückstandsöls von leichtem arabischem Rohöl veranschaulicht. Jeder Alterungsdurchgang wurde bei einem Wasserstoffdruck von 141 kg/cm<sup>2</sup> (2000 psi), einer stündlichen Raumströmungsgeschwindigkeit

709809/1179

wasserfreier Basis) eines nicht-calcinierten  $\alpha$ -Aluminiumoxid-Monohydrats-Pulvers vermischt. Dem Mischer wurden 800 ml einer Lösung mit 44,1 g Aluminiumnitrat-Nonahydrat zugesetzt und das Gemisch 10 min gerührt. Das erhaltene Gemisch wurde wie in Beispiel I stranggepreßt, und das Extrudat bei 121 °C (250 °F) getrocknet. Das getrocknete Extrudat wurde 4 h in strömender Luft bei 538 °C (1000 °F) calciniert, nachdem es mit 2,78 °C (5 °F)/min auf die Temperatur erhitzt worden war. Das erhaltene Zwischenprodukt hatte die folgenden Eigenschaften:

Tatsächliche Dichte	3,38 g/cm <sup>3</sup>
Teilchendichte	1,06 g/cm <sup>3</sup>
Porenvolumen	0,648 cm <sup>3</sup> /g
Porendurchmesser	123 Å
Oberfläche	211 m <sup>2</sup> /g

Zu 100 g dieses Zwischenprodukts wurden 65 ml Lösung mit 13,9 g Ammoniummolybdat gegeben. Das Produkt wurde bei 121 °C (250 °F) getrocknet. Zu diesem getrockneten Produkt wurden 58 ml Lösung mit 15,7 g Kobaltnitrat-Kristallen,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , gegeben. Das mit Kobalt imprägnierte Material wurde bei 121 °C (250 °F) getrocknet, mit 2,78 °C (5 °F)/min auf 538 °C (1000 °F) erhitzt und 10 h bei dieser Temperatur calciniert. Dieser fertige Katalysator hatte die folgenden Eigenschaften:

der Flüssigkeit von 0,4 bis 0,5 und 5000 standardcubicfeet/B Wasserstoffumlauf durchgeführt. Die Temperaturen wurden anfangs auf 385 °C (725 °F) angesetzt und dann eingestellt, um Metalle (Nickel + Vanadium) unter 2 Tpm und Schwefel unter 0,5 % in den mit Wasserstoff behandelten Produkten zu halten. Das leichte arabische Zufuhrmaterial enthielt 25 Tpm Metalle und 2,7 Gewichtsprozent Schwefel.

Die Eigenschaften der in den Versuchen verwendeten Katalysatoren sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Katalysatoren A und B veranschaulichen die Erfindung. Katalysator C ist ein Katalysator gemäß dem Stand der Technik, und zwar einer Art, wie sie in der US-PS 3 876 523 beschrieben ist, und zeichnet sich durch gute Anfangsaktivität sowohl für das Entfernen von Metallen als auch von Schwefel aus. Katalysator D ist ein im Handel erhältlicher, hydrierend entschwefelnder Katalysator mit einer zu geringen Aktivität zur Entfernung von Metallen, um beim erfindungsgemäßen Verfahren brauchbar zu sein.

Tabelle 1

Katalysatoreigenschaften

<u>Katalysator</u>	<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>	<u>D</u>
CoO, Gew.-%	3,5	3,5	3,4	3,4
MoO <sub>3</sub> , Gew.-%	10	10	10,6	13,4
Oberfläche, m <sup>2</sup> /g	196	144	104	286
tatsächliche Dichte, g/cm <sup>3</sup>	3,32	3,41	3,64	3,33
Teilchendichte, g/cm <sup>3</sup>	1,22	1,28	1,31	1,15
Porenvolumen, cm <sup>3</sup> /g	0,52	0,49	0,49	0,49

% Porenvolumen in Poren  
mit Durchmessern von

0-30	Å	13	12	4	7
30-50	"	15	5	2	28
50-100	"	40	29	8	62
100-200	"	7	23	67	1
200-300	"	7	12	10	0
> 300	"	<u>17</u>	<u>19</u>	<u>9</u>	<u>2</u>
		100	100	100	100

Die Ergebnisse der Alterungsversuche sind in den Fig. 1 und 2 zusammengefaßt. Das verbesserte Alterungsverhalten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und die anfangs gute Ausgeglichenheit der Schwefel und Metalle entfernenden Aktivitäten, die eine tiefe Ausgangstemperatur ermöglichen, sind in Fig. 1 wiedergegeben. Fig. 2 zeigt die verbesserte Erhaltung der anfänglichen Ausgewogenheit der Aktivitäten beim erfindungsgemäßen Verfahren, im Vergleich mit dem Katalysator C, der eine anfangs gute Ausgewogenheit zeigt. Der Katalysator D behält seine anfängliche Ausgewogenheit bei der Alterung bei, hat aber nur eine geringe oder keine brauchbare Lebensdauer, da seine Metalle entfernende Aktivität sehr begrenzt ist.

709809/1179

PATENTANSPRÜCHE

- ①. Katalysator zum hydrierenden Entfernen von Metallen und Schwefel, gekennzeichnet durch Oxide oder Sulfide eines Metalls der Gruppe VIb und eines Metalls der Eisengruppe auf einem Träger, der  $\gamma$ -Aluminiumoxid und  $\delta$ - und/oder  $\theta$ -Aluminiumoxid enthält, wobei wenigstens 45 % des Porenvolumens des Katalysators als Poren von 30 bis 150 Å Durchmesser, nicht mehr als 20 % seines Porenvolumens als Poren von 150 bis 300 Å und wenigstens 15 % seines Porenvolumens als Poren von wenigstens 300 Å Durchmesser vorliegen.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er wenigstens 8 % seines Porenvolumens als Poren von 80 bis 150 Å Durchmesser und eine Oberfläche von wenigstens 120 m<sup>2</sup>/g aufweist.
3. Katalysator nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall der Gruppe VIb Molybdän und das Metall der Eisengruppe Kobalt ist.
4. Katalysator nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Träger weniger als 0,5 Gewichtsprozent Siliciumdioxid enthält.
5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch

gekennzeichnet, daß er wenigstens 10 % des Porenvolumens als Poren bis zu 30 Å Durchmesser und wenigstens 5 % des Porenvolumens als Poren von 200 bis 300 Å Durchmesser aufweist.

6. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß er 2 bis 5 Gewichtsprozent  $\text{CoO}$  und 7 bis 13 Gewichtsprozent  $\text{MoO}_3$  enthält.

7. Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zum hydrierenden Entfernen von Metallen und Schwefel, insbesondere nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ein  $\gamma$ -Aluminiumoxid oder ein Aluminiumoxid-Hydrat in ein  $\delta$ - und/oder  $\theta$ -Aluminiumoxid enthaltendes Aluminiumoxid durch Calcinieren umgewandelt, dieses umgewandelte Aluminiumoxid mit 40 bis 125 % seines Gewichts eines Boehmits technischer Qualität gemischt, das erhaltene Gemisch zur Umwandlung des Boehmits in  $\gamma$ -Aluminiumoxid calciniert, ein Metall der Gruppe VIb und ein Metall der Eisengruppe mit einem dieser Aluminiumoxide oder dem Boehmit in solcher Menge zusammengebracht wird, daß im fertigen Katalysator 4 bis 25 Gewichtsprozent Oxid oder Sulfid des Metalls der Gruppe VIb und 0,5 bis 7 Gewichtsprozent Oxid oder Sulfid des Eisengruppenmetalls vorliegen.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das  $\gamma$ -Aluminiumoxid oder Aluminiumoxid-Monohydrat 0,25 bis 10 h bei einer Temperatur von 871 bis 1093 °C (1600 bis 2000 °F)



calciniert wird.

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Gemisch bei einer Temperatur von 482 bis 760 °C (900 bis 1400 °F) 1 bis 20 h calciniert wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall der Gruppe VIb durch Imprägnieren des  $\delta$ - und/oder  $\theta$ -Aluminiumoxids mit einer Lösung einer Verbindung dieses Metalls und das Metall der Eisengruppe durch Imprägnieren des calcinierten Gemischs mit einer Lösung einer Verbindung des Eisengruppenmetalls eingeführt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Metall der Gruppe VIb Molybdän und als Metall der Eisengruppe Kobalt eingeführt wird, wobei sowohl das  $\delta$ - und/oder  $\theta$ -Aluminiumoxid als auch deren Gemisch mit Boehmit vor dem Calcinieren des Gemischs mit Molybdän imprägniert wird.

12. Verwendung des Katalysators nach den vorhergehenden Ansprüchen zum Entfernen von Metallen und Schwefel aus Rückstandsöl, dadurch gekennzeichnet, daß das Öl mit Wasserstoff unter einem Wasserstoffdruck von 35 bis 211 kg/cm<sup>2</sup> Manometer (500 bis 3000 psig), einem Wasserstoff-Zirkulationsdurchsatz von 1000 bis 15000 scf/bbl Zufuhr, einer Temperatur von 315 bis 455 °C (600 bis 850 °F) und einer stündlichen Raumströmungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit von 0,1 bis 5,0 in

709809/1179

Gegenwart des Katalysators in Brührung gebracht wird.

13. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Öl außerdem gekrackt wird, worauf das Entfernen der Metalle und des Schwefels bei einer Temperatur von 427 bis 816 °C (800 bis 1500 °F), einem Druck von 1 bis 5 at und einer gewichtsmäßigen stündlichen Raumströmungsgeschwindigkeit zwischen 1 und 1000 erfolgt.

14. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Öl hydro-gekrackt wird, worauf das Entfernen der Metalle und des Schwefels bei einer Temperatur von 204 bis 538 °C (400 bis 1000 °F) und einem Druck von 7 bis 246 kg/cm<sup>2</sup> Manometer (100 bis 3500 psig) erfolgt.

15. Verwendung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Öl verkocht wird, worauf das Entfernen der Metalle und des Schwefels bei einer Temperatur von 427 bis 593 °C (800 bis 1100 °F) und einem Druck von 1 bis 10 at erfolgt.

16. Verwendung nach einem der Ansprüche 12 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Entfernen der Metalle und des Schwefels bei einem Wasserstoffdruck von 105 bis 176 kg/cm<sup>2</sup> Manometer (1500 bis 2500 psig), einer Temperatur von 371 bis 455 °C (700 bis 850 °F) und einer stündlichen Raumströmungsgeschwindigkeit der Flüssigkeit von 0,10 bis 1,5 erfolgt.

26  
Leerseite

2638498

29

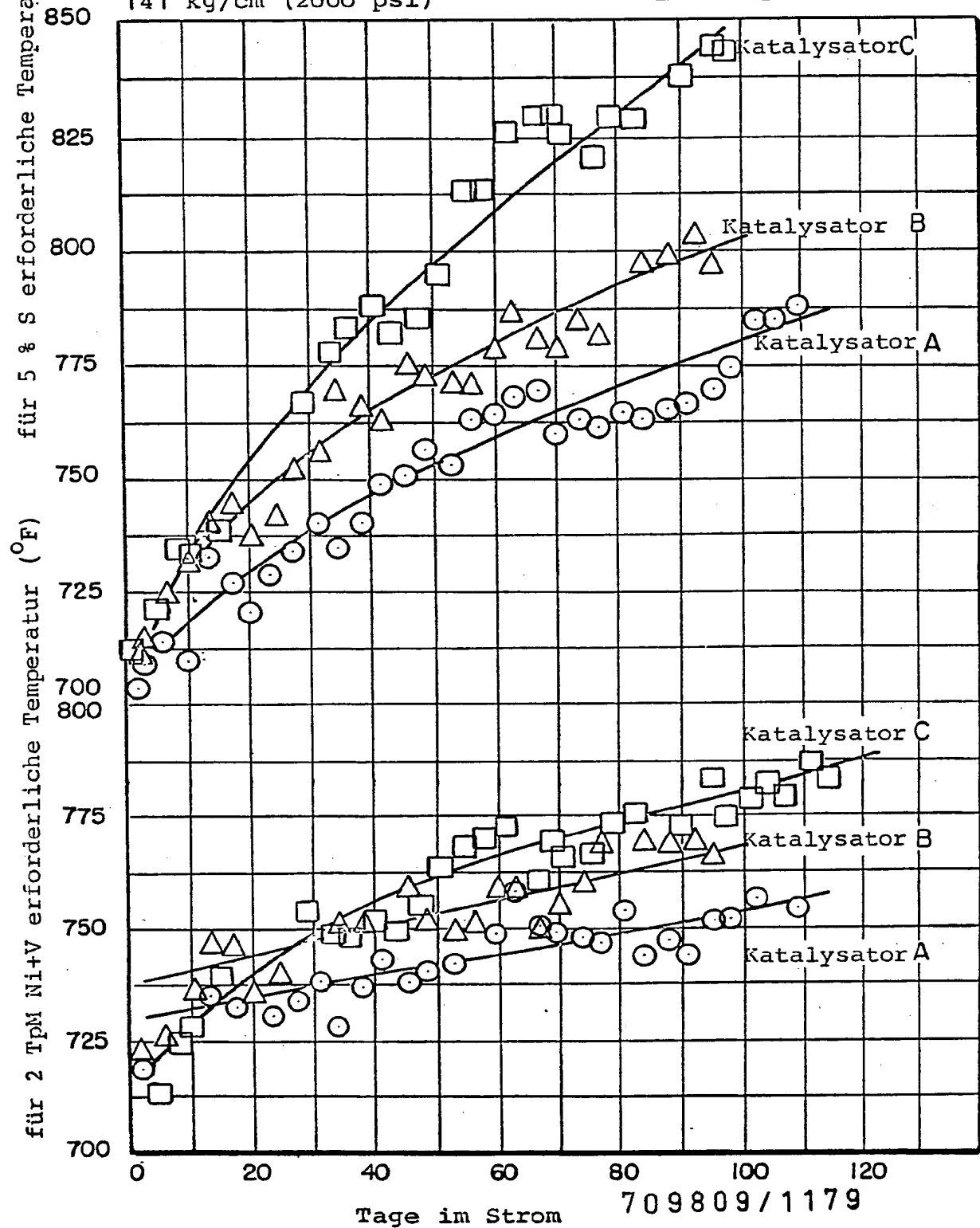
FIGUR 1

Alterungskurven

0,4 - 0,5 stündliche  
Raumströmungsgeschwin-  
digkeit der Flüssigkeit  
141 kg/cm<sup>2</sup> (2000 psi)

Zufuhrmaterial

2.7% S  
25-30 T<sub>P</sub>M Ni+V



B01J

23-84

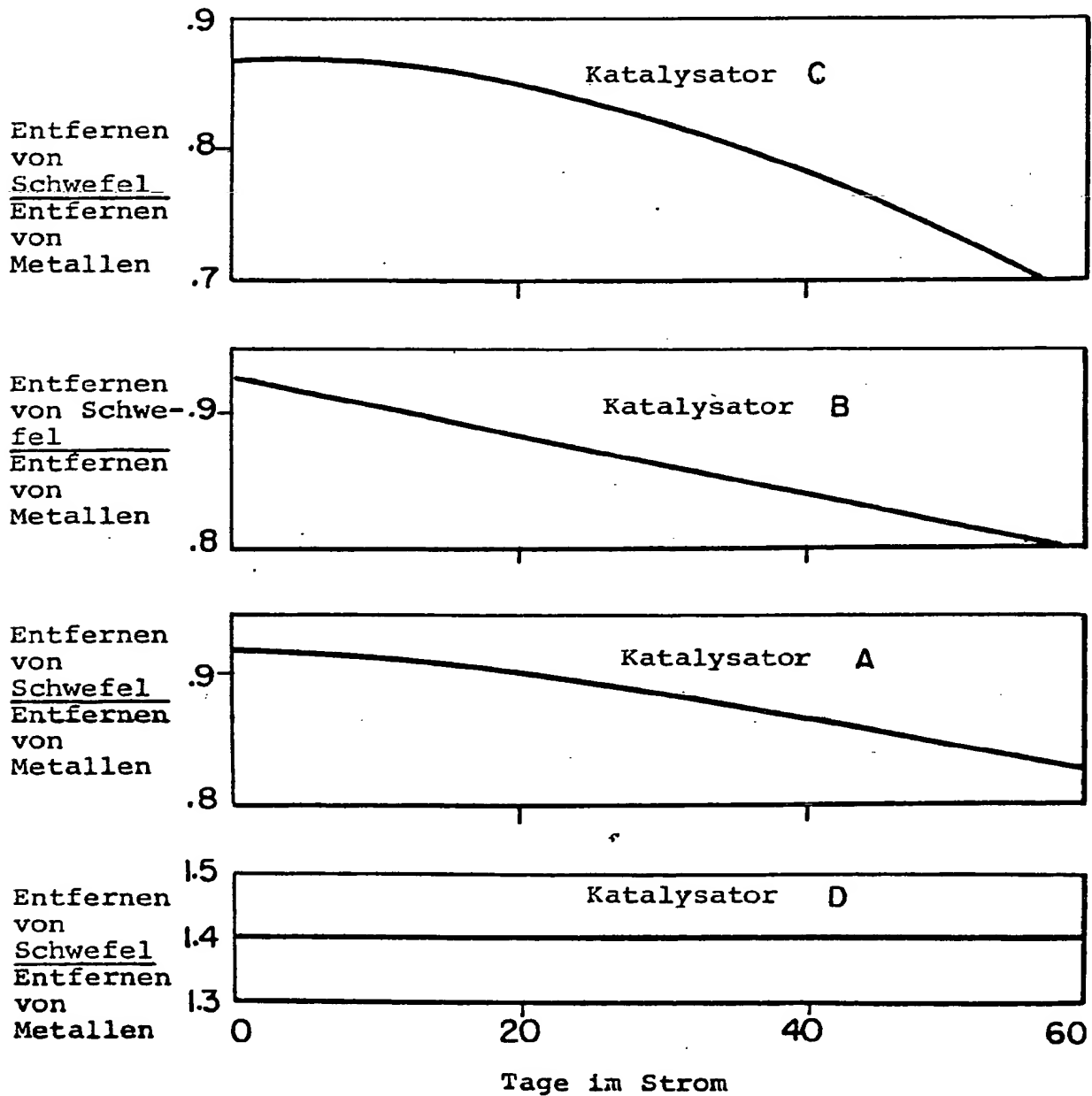
At: 26.08.1976

OT: 03.03.1977

ORIGINAL INSPECTED

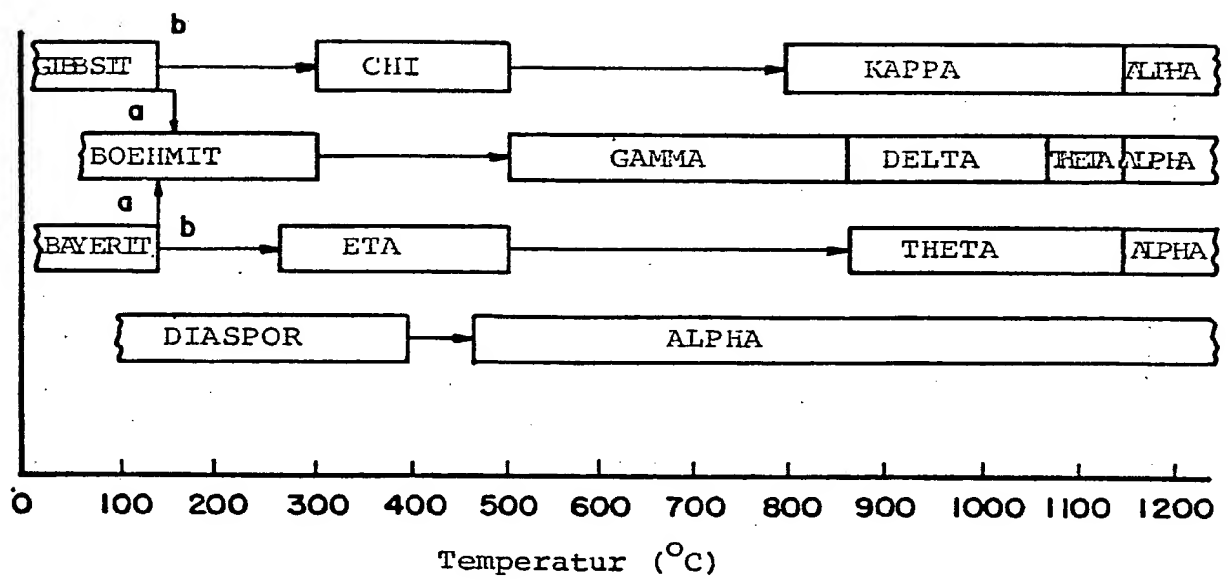
## FIGUR 2

Einfluß der Oberfläche im Bereich von 30-100 A  
auf die Selektivität der Entschwefelung



709809/1179

FIGUR 3

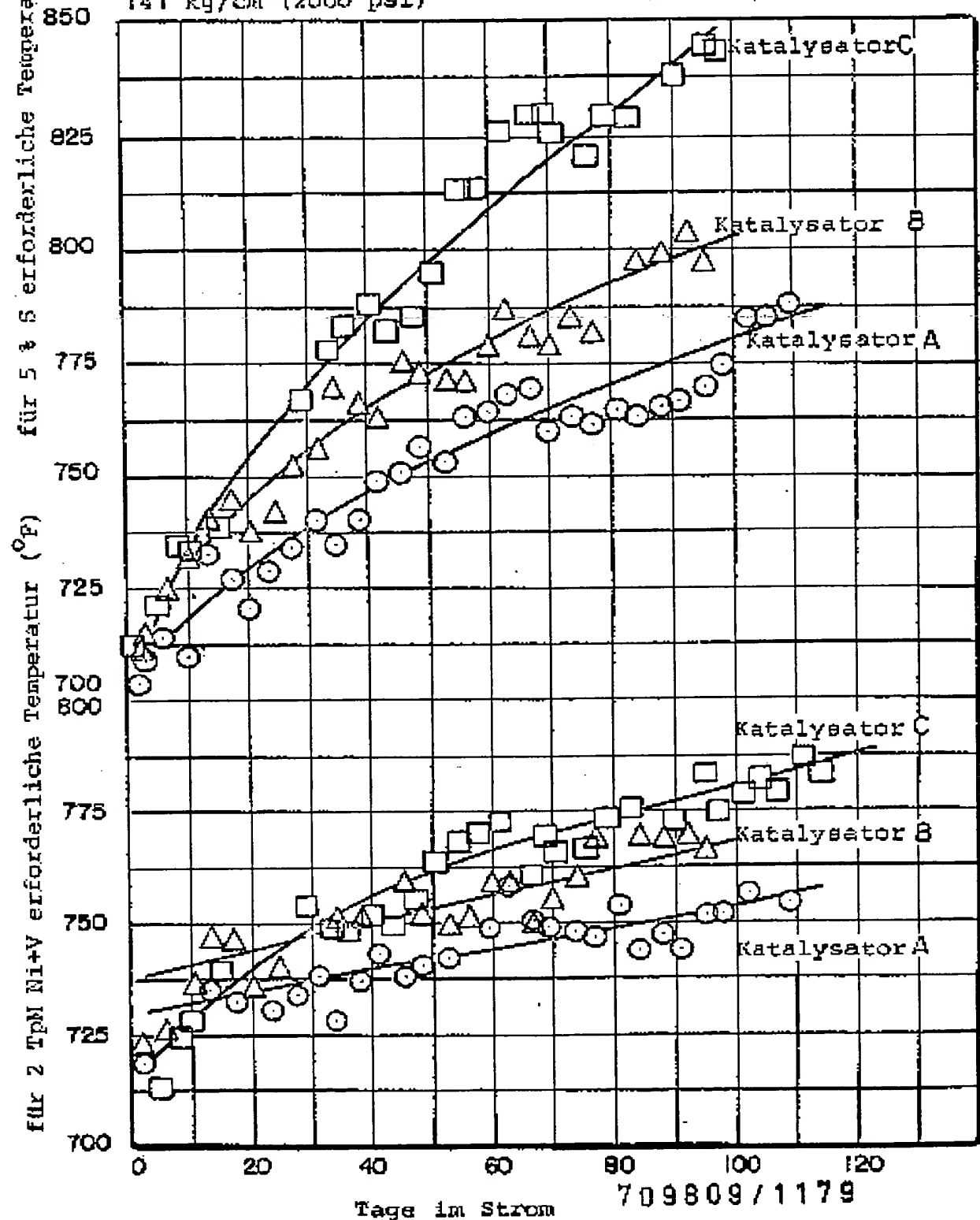


FIGUR 1

## Alterungskurven

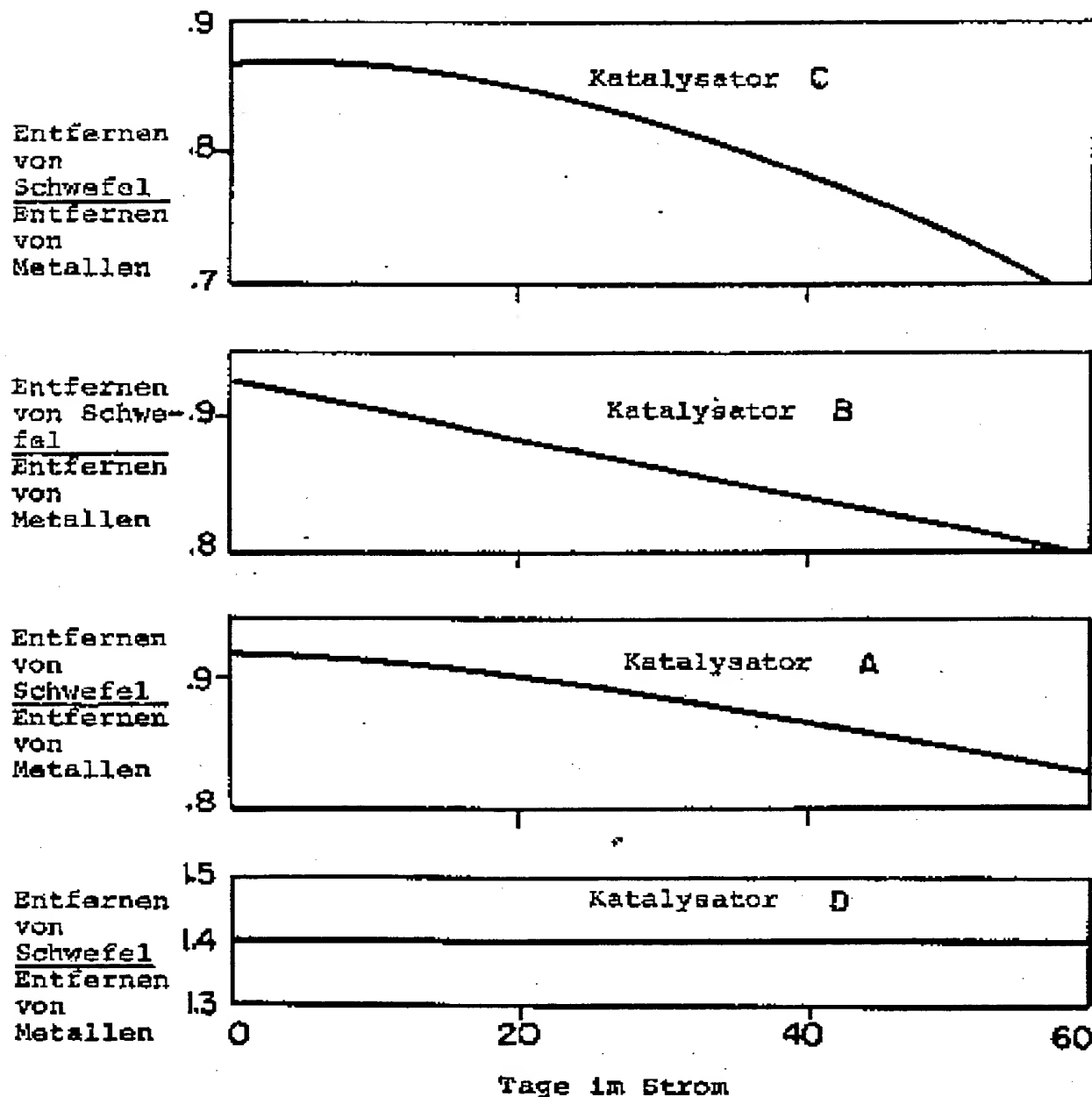
0,4 - 0,5 stündliche  
Raumströmungsgeschwin-  
digkeit der Flüssigkeit  
141 kg/cm<sup>2</sup> (2000 psi)

Zufuhrmaterial  
2.7% S  
25-30Tpm Ni+V



## FIGUR 2

Einfluß der Oberfläche im Bereich von 30-100 A  
auf die Selektivität der Entschwefelung





FIGUR 3

